Friedel-Crafts'sche Reaktionen mit den Chloriden aliphatischer Tricarbonsäuren

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

HELMUT SCHMIDT

aus Frankfurt a. M.

1937

DRUCKEREI H. KOHLER, FRANKFURT A. M.-SÜD, GUTZKOWSTR. 3

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Korreferent: Professor Dr. G. Hahn.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1937.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

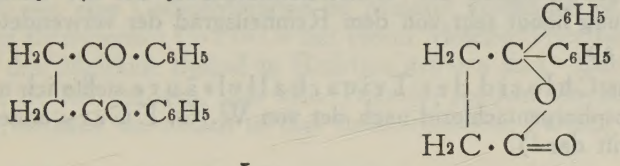
Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547418_0090

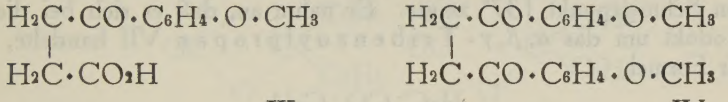
Theoretischer Teil

Versuche von Auger[1]), die vor kurzem im hiesigen Institut von Borsche und Kühn[2]) wiederaufgenommen wurden, haben gezeigt, daß das Succinylchlorid bei Synthesen nach Friedel-Crafts sowohl in der symmetrischen als auch in der asymmetrischen Form reagiert. Es liefert mit Benzol α,β-Dibenzoyläthan I und γ,γ-Diphenyl-γ-butyrolacton II:



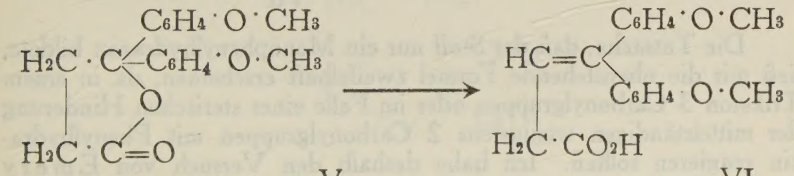
I II

Mit Anisol wurde neben geringer Menge β-Anisoyl-propionsäure III u. 4,4'-Dimethoxy-dibenzoyl-äthan IV



III IV

in der Hauptsache 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-vinyl-essigsäure VI erhalten, die durch Aufspaltung des Lactonringes und anschließende Wasserabspaltung aus γ,γ-Di- (4-metoxyphenyl)-γ-butyrolacton V entstanden ist:



V VI

Im Hinblick auf diese Versuche lag es nahe, auch die Umsetzung der Chloride dreibasischer Säuren unter denselben Bedingungen zu untersuchen.

---

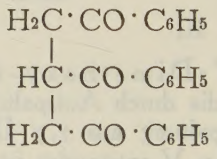
[1]) Bl. (2) 49[345] (1888) Ann. Chim. (6) 22[313] (1891)
[2]) Ann. 526[17] (1936)

Zuerst habe ich das Chlorid[3]) und Halbanhydrid[4]) der Aconitsäure, die ihrerseits aus Zitronensäure[5]) dargestellt wurde, untersucht. Das Ergebnis war aber nicht befriedigend, da die Reaktionsprodukte ausschließlich harzige oder ölige Stoffe darstellten, die sich in keiner Weise reinigen oder zur Kristallisation bringen ließen.

Besseren Erfolg hatten Versuche mit dem Chlorid der Tricarballylsäure. Die Tricarballylsäure habe ich durch katalytische Hydrierung der Aconitsäure in wässriger Lösung bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle dargestellt, die bequemer durchzuführen ist, als die Hydrierung mit Natriumamalgam[6]). Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung hängt sehr von dem Reinheitsgrad der verwendeten Aconitsäure ab.

Das Chlorid der Tricarballylsäure stellte ich mit Hilfe von Phosphorpentachlorid nach der von W. O. Emery angegebenen Vorschrift dar[7]).

Emery hat schon vor längerer Zeit das Tricarballylsäurechlorid mit Benzol unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in Reaktion gebracht[8]) und ein Produkt erhalten, das Ketoneigenschaften besaß und den Schmelzpunkt 137° zeigte. Er nahm an, daß es sich bei diesem Produkt um das α,β,γ-Tribenzoylpropan VII handelte, von der Formel



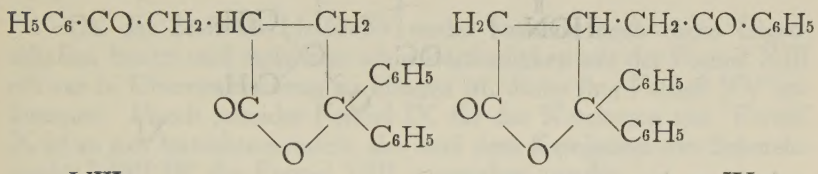
VII

Die Tatsache, daß der Stoff nur ein Monophenylhydrazon bildete, ließ mir die obenstehende Formel zweifelhaft erscheinen, da in einem Triketon 3 Carbonylgruppen oder im Falle einer sterischen Hinderung der mittelständigen wenigstens 2 Carbonylgruppen mit Phenylhydrazin reagieren sollten. Ich habe deshalb den Versuch von Emery wiederholt.

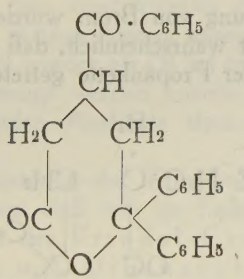
---

[3]) Michael, Tissot, J. pr. (2) 52^{343} (1895)
[4]) Anschütz, Bertram, B. 37^{3967} (1905)
[5]) Hentschel, J. pr. (2) 35^{205} (1887), Fittig Ann. 314^{15} (1901)
[6]) Emery, B. 22^{2920} (1889), Wichelhaus, Ann. 132^{62} (1864)
[7]) Emery, B. 22^{2921} (1889)
[8]) Emery, B. 24^{601} (1891)

Dabei erhielt ich nicht einen, sondern 2 Stoffe, die sich im Schmelzpunkt wesentlich unterschieden. Der in größerer Menge entstandene schmolz bei 136/138° und war wohl derselbe wie der von Emery beschriebene; der in geringerer Menge entstandene zeigte den Schmelzpunkt 108/110°. Die Ausbeuten an beiden Stoffen stehen im Verhältnis 5 : 1. Sowohl der höher schmelzende als auch der niedriger schmelzende geben ein Monodinitrophenylhydrazon, deren stark differierende Schmelzpunkte die Verschiedenheit der beiden Stoffe des weiteren bestätigten. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zeigte jedoch, daß sie dieselbe Bruttoformel $C_{24}H_{20}O_3$ besitzen, also Isomere sind. Die Bildung eines Mono dinitrophenylhydrazons deutet darauf hin, daß nur eine Carbonylgruppe im Molekül vorhanden ist, obwohl nach der Bruttoformel $C_{24}H_{20}O_3$ mit einem Molekül Tricarballylsäurechlorid drei Moleküle Benzol in Reaktion getreten sind. Daraus habe ich den Schluß gezogen, daß kein Triketon, sondern ein Ketolacton vorliegt, welches theoretisch in drei strukturisomeren Formen auftreten kann:



VIII IX

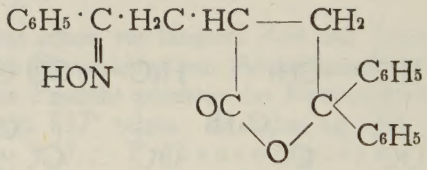


X

Die Vermutung, daß ein Lacton vorliegt, wurde sowohl für den höher schmelzenden, als auch für den niedriger schmelzenden Stoff durch ihr Verhalten gegen Alkali bestätigt. Der Stoff vom Schmelzpunkt 136/138° geht erst nach längerem Kochen mit wässrig-alkoholischem Alkali- oder Kaliumbarbonat in Lösung und fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung unverändert wieder aus. Der Stoff vom

Schmelzpunkt 108/110° löst sich in wässrig-alkoholischem Alkali- bzw. Kaliumkarbonat bei gleich langem Kochen weniger leicht als der Stoff vom Schmelzpunkt 136/138°. Daß nach Ansäuern der alkalischen Lösung das Ausgangsprodukt zurückerhalten wurde, zeigt, daß die freie Oxysäure nicht beständig ist, sondern sich sogleich wieder zum Lacton anhydrisiert. Für den Stoff vom Schmelzpunkt 136/138° folgt aus seinem Verhalten gegen Hydrazin Formel VIII (siehe unten). Ob der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 108/110° Formel IX oder X zukommt, habe ich wegen Materialmangels nicht entscheiden können. Formel X ist jedoch unwahrscheinlich, da bis jetzt eine asymmetrische Form des Glutarsäurechlorids nicht bekannt ist.

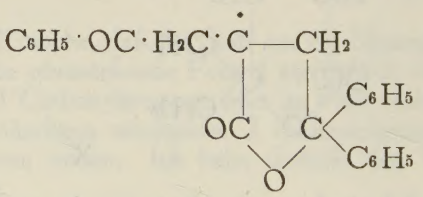
Außer dem bereits erwähnten 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde das Oxim des Stoffes vom Schmelzpunkt 136/138° dargestellt, das nach seinem N-Gehalt als Monoxim des Ketolactons VIII von der Formel:



XI

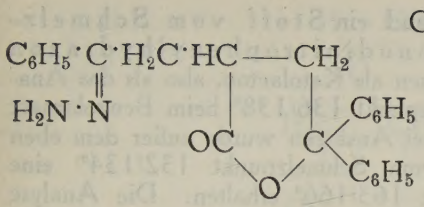
aufzufassen ist.

Bei der Einwirkung von Brom wurde das monobromierte Ketolacton erhalten. Es ist wahrscheinlich, daß das Bromatom an das mittelständige C-Atom der Propankette getreten ist:

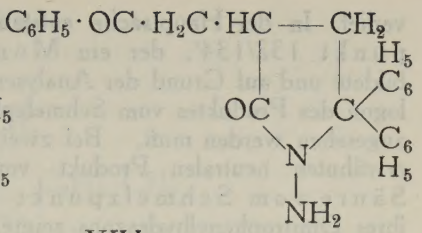


XII

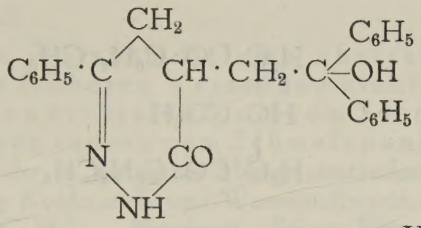
Der Stoff vom Schmelzpunkt 136/138° wurde mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad zur Reaktion gebracht und für das erhaltene Produkt die Bruttoformel $C_{24}H_{22}O_2N_2$ ermittelt, die in dreifacher Weise aufgelöst werden kann:



XIII



XIV



XV

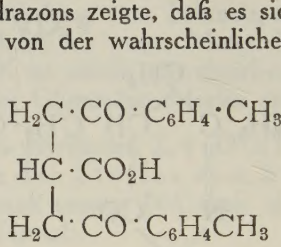
Da der Stoff $C_{24}H_{22}O_2N_2$ weder basische noch saure Eigenschaften besitzt und außerdem seine Beständigkeit mit der Formel XIII schwer in Übereinstimmung zu bringen ist, dürfte ihm Formel XV zukommen. Damit scheidet Formel IX für das Ketolacton aus. Formel X ist an sich unwahrscheinlich, also muß dem Ketolacton vom Schmelzpunkt 136/138° die Formel VIII zugeordnet werden.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf den Stoff VIII konnte ich eine geringe Menge unreiner Substanz isolieren, die aus jedem Lösungsmittel wieder als Öl fiel und infolgedessen durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden konnte. Aus diesem Grund und wegen der ungenügenden Ausbeute daran mußte ich auf ihre Analyse verzichten.

Als Ergebnis der Umsetzung des Tricarballylchlorids mit Benzol kann also festgestellt werden, daß wie im Falle des Succinylchlorids ein Lacton als Endprodukt der Friedel-Crafts'schen Reaktion auftritt, während das dem α,β-Dibenzoyläthan analoge, von Emery vermutete, α,β,γ-Tribenzoylpropan nicht aufgefunden wurde.

Unter denselben Reaktionsbedingungen wie beim Benzol wurde die Umsetzung des Tricarballylchlorids mit Toluol durchgeführt. Ich habe dabei festgestellt, daß die Reaktion bei verschiedenen Ansätzen, trotz möglichst genauer Einhaltung der Bedingungen, nicht immer in gleicher Weise

verlief. In der Hauptsache entstand ein Stoff vom Schmelzpunkt 132/134°, der ein Monodinitrophenylhydrazon bildete und auf Grund der Analysen als Ketolacton, also als das Analogon des Produktes vom Schmelzpunkt 136/138° beim Benzolansatz angesehen werden muß. Bei zwei Ansätzen wurde außer dem eben erwähnten neutralen Produkt vom Schmelzpunkt 132/134° eine Säure vom Schmelzpunkt 163/166° erhalten. Die Analyse ihres Dinitrophenylhydrazons zeigte, daß es sich hierbei um eine Diketonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ von der wahrscheinlichen Formel XVI:

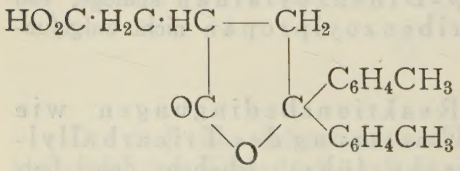


XVI

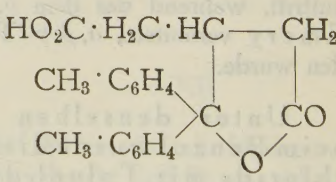
handelt.

Die Säure ist wasserunlöslich, löst sich aber in verdünnter Sodalösung nach einigem Umschütteln und schwachem Erwärmen auf. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wird sie unverändert wieder ausgefällt.

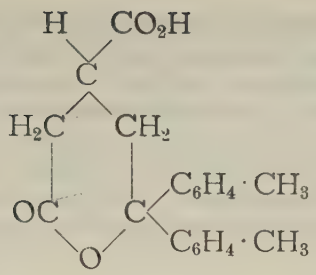
Bei einem weiteren Ansatz wurde neben dem neutralen Produkt vom Schmelzpunkt 132/134° eine andere Säure isoliert, die den Schmelzpunkt 190/192° besaß und im Gegensatz zur Säure vom Schmelzpunkt 163/166° kein Dinitrophenylhydrazon bildete. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{20}H_{20}O_4$, zeigte also, daß es sich um ein Isomeres der Säure vom Schmelzpunkt 163/166° handelt. Der Umstand, daß kein Dinitrophenylhydrazon gebildet wurde, weist darauf hin, daß es sich wahrscheinlich um eine Lactonsäure handelt, der eine der folgenden Formeln zukommen würde.



XVII



XVIII



XIX

Ein vierter Versuch lieferte überraschenderweise 2 bei den früheren Versuchen nicht beobachtete Stoffe, einen neutralen Stoff vom Schmelzpunkt 220/222°, und einen sauren vom Schmelzpunkt 115/117°. Der neutrale Stoff, der in geringerer Menge entstanden war, lieferte bei der Verbrennung Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, die auf einen Kohlenwasserstoff $(C_8H_7)_x$ hinwiesen. Seinen Eigenschaften nach dürfte es sich um das „Dimethylanthracen" handeln, das schon R. Anschütz und H. Immendorf aus Toluol und Aluminiumchlorid erhalten haben. Es ist später als ein Gemisch von 2,6- und 2,7-Dimethylanthracen erkannt worden.*) Daneben war in dem Rohprodukt noch eine kleine Menge eines Stoffes vorhanden, der mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagierte und nach dem N-Gehalt des dabei entstehenden Dinitrophenylhydrazons ein Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ sein könnte.

Der Stoff vom Schmelzpunkt 115/117° bildete kein Dinitrophenylhydrazon und kein Oxim. Er löste sich in der Kälte glatt in verdünntem Alkali und fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung wieder aus. In Wasser war er unlöslich. Die Analysenwerte stimmten auf die Bruttoformel $C_{20}H_{20}O_4$ einer Lactonsäure, also eines Isomeren der Säure vom Schmelzpunkt 190/192°.

Es sind also bei vier gleichartig durchgeführten Ansätzen folgende Stoffe isoliert worden:

Bei zwei Ansätzen: ein Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ F. 132/134°,
eine Diketonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ F. 163/166° 15 : 2**)

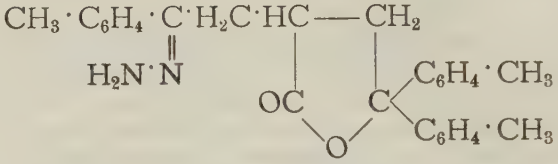
Bei einem Ansatz: ein Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ F. 132/134°,
eine Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ F. 190/192° 15 : 7**)

Bei einem Ansatz: Stoff (nicht einheitlich) F. 220/222°,
eine Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ F. 115/117° 1 : 7**).

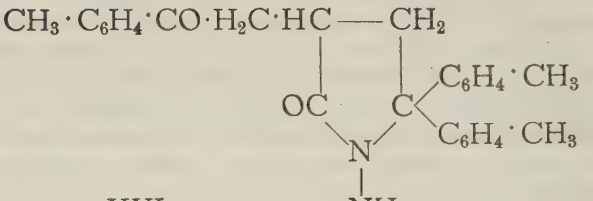
*) Näheres darüber findet sich bei H. Beyer, B. 70, 1482 (1937)
**) Die Zahlen geben das Mengenverhältnis der Stoffe an.

Mit den Ketonreaktion zeigenden Stoffen aus Tricarballylchlorid und Toluol wurden Umsetzungen mit Hydrazinhydrat durchgeführt.

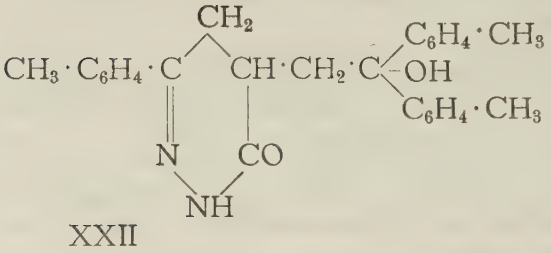
Aus dem Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ vom Schmelzpunkt 132/134° wurde bei längerem Kochen mit alkoholischer Hydrazinhydratlösung auf dem Wasserbad ein schöner weißer Stoff $C_{27}H_{28}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 200/202° erhalten, welcher weder basische noch saure Eigenschaften besaß. Wie für das entsprechende Produkt aus Tricarballylsäurechlorid und Benzol (s. o.) kommen für ihn drei Formeln in Frage:



XX

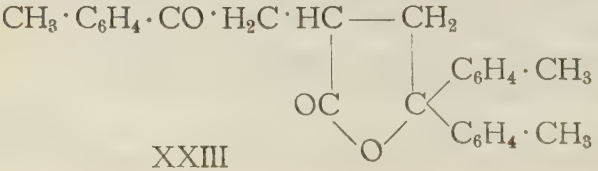


XXI



XXII

Formel XX und XXI fallen fort, da der Stoff keine basischen Eigenschaften besitzt. Dem Stoff muß also die Formel XXII zugeordnet werden, und dem Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ selbst Formel XXIII:

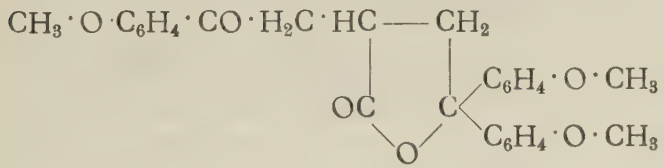


XXIII

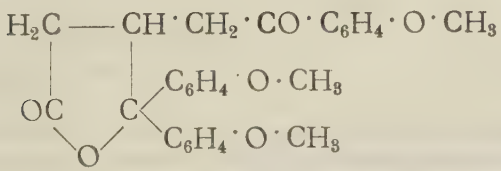
Die Säure vom Schmelzpunkt 163/166°, die Ketoneigenschaften zeigte, wurde ebenfalls mit alkoholischer Hydrazinhydratlösung auf dem Wasserbad umgesetzt. Die abgeschiedene gelbe Substanz vom Schmelzpunkt ca. 250°, war nicht einheitlich. Da sie sich nicht reinigen ließ, habe ich sie nicht analysiert.

Wie mit dem Ketolacton VIII wurde auch mit dem Ketolacton XXIII eine Umsetzung mit Brom unter gleichen Bedingungen versucht. Es verharzte jedoch dabei völlig.

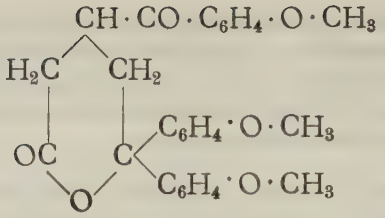
Bei der Umsetzung von Tricarballylsäure mit Anisol hat es sich als unzweckmäßig erwiesen, einen Überschuß von letzterem als Verdünnungsmittel zu verwenden. Der gewünschte Verlauf der Reaktion trat erst ein, als Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel benutzt und nur die berechnete Menge Anisol angewandt wurde. Auch unter diesen Umständen wurde aus dem in Soda unlöslichen Teil ein Öl erhalten, welches nicht kristallisierte. Bei der Hochvakuumdestillation ergab es zwar ein kristallisiertes Produkt, jedoch war die Ausbeute daran infolge sehr starker Zersetzung nur gering. Ich versuchte deshalb ein Dinitrophenylhydrazon direkt aus dem Öl darzustellen. Dieses fiel zunächst ebenfalls ölig aus, wurde aber nach längerem Stehen in Methanol fest. Sein Schmelzpunkt war sehr unscharf und lag bei ca. 120°. Da es nicht umkristallisierbar war, wurde es durch Auskochen mit Chloroform soweit gereinigt, daß es analysiert werden konnte. Das Ergebnis deutete auf das Monodinitrophenylhydrazon eines Ketolactons $C_{27}H_{26}O_8$ hin:



XXIV

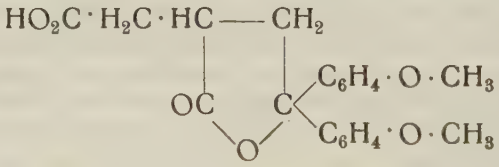


XXV

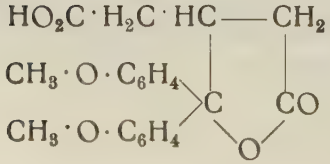


XXVI

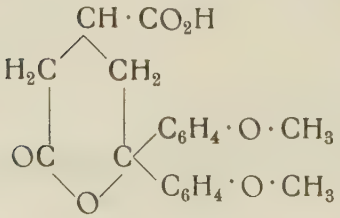
Neben diesem Öl wurde eine Säure $C_{20}H_{20}O_6$ vom Schmelzpunkt 185/187° erhalten, die kein Dinitrophenylhydrazon bildete. Sie löste sich in verdünntem Alkali bei schwachem Erwärmen und fiel beim Ansäuern wieder unverändert aus. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß es sich bei dem Stoff um eine Lactonsäure handelt, wie sie auch bei den Versuchen mit Toluol aufgetreten waren:



XXVII



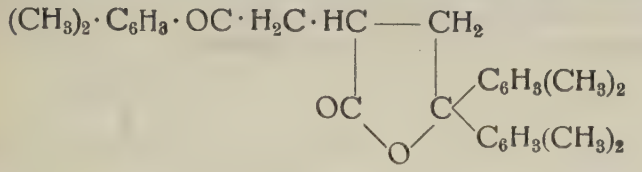
XXVIII



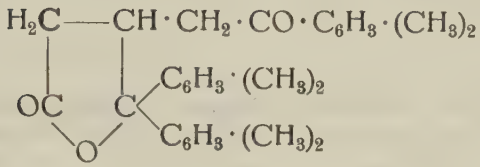
XXIX

Schließlich wurde Tricarballylsäurechlorid noch mit m-Xylol umgesetzt und aus dem neutralen Teil des Reaktionsproduktes ein Stoff $C_{30}H_{32}O_3$ isoliert, der nach dem Umkristallisieren

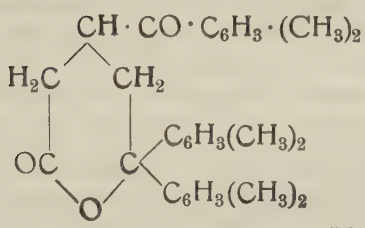
aus Eisessig bei 174/176° schmolz. Da er sich in wässrig-alkoholischer Alkalilauge erst nach längerem Kochen löste, nach dem Ansäuern aber unverändert wieder ausfiel, dürfte in ihm ein Ketolacton vorliegen, dem dann eine der folgenden Konstitutionsformeln zukommen müßte:



XXX



XXXI

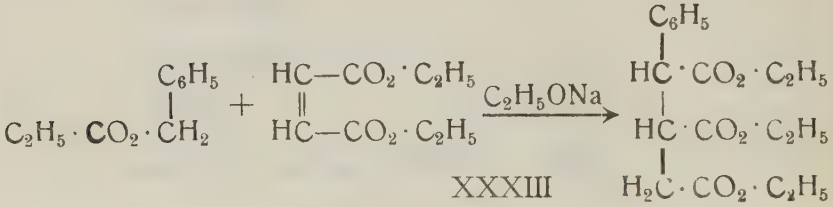


XXXII

Allerdings hatten meine Versuche, das Ketoncarbonyl in ihm durch Dinitrophenylhydrazin nachzuweisen, bisher keinen Erfolg, weder in Methanol noch in Eisessig. Es könnte sich aber dabei um einen Fall sterischer Hinderung handeln, bedingt durch das zum Carbonyl orthoständige Methyl des Xylolrestes.

Die mengenmäßig nur geringen sauren Bestandteile des Reaktionsproduktes waren ölig und konnten mit keinen Mitteln zur Kristallisation gebracht werden. Ein Dinitrophenylhydrazon war daraus nicht zu erhalten. Wie schon die verhältnismäßig gute Ausbeute an neutralem Produkt zeigt, scheint die Reaktion hauptsächlich in Richtung des bei 174/176° schmelzenden Stoffes verlaufen zu sein.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen war es für mich von Interesse, auch einmal das Chlorid einer substituierten Tricarballylsäure auf sein Verhalten bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion zu prüfen. Ich wählte dazu die α-Phenyltricarballylsäure,*) die ich auf einem neuen Wege durch Anlagerung von Phenylessigester an Maleinester unter Einwirkung von Na-Alkoholat gewann:



XXXIII

Der Ester wurde mit wässriger Kalilauge verseift. Die so erhaltene Säure kristallisierte mit einem Mol Wasser und schmolz nach der Reinigung in Übereinstimmung mit der Angabe von Hecht[9]), der die Verbindung schon früher auf anderem, weniger einfachem Wege dargestellt hat, im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen zunächst bei 110/115°, wurde dann langsam wieder fest und schmolz ein zweites mal gegen 196°. Stobbe[10]), der die Säure ebenfalls schon dargestellt hat, gibt für sie den Schmelzpunkt 199° an.

Das Chlorid der Phenyltricarballylsäure, für dessen Bereitung keine Vorschrift vorlag, habe ich wie das der Tricarballylsäure selbst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure dargestellt. Es zersetzt sich bei der Vakuumdestillation bedeutend stärker als Tricarballylchlorid. Das Destillat war durch mitübergehendes Harz dunkelbraun gefärbt. Da es zur Friedel-Crafts'schen Reaktion nicht verwendbar war und das

---

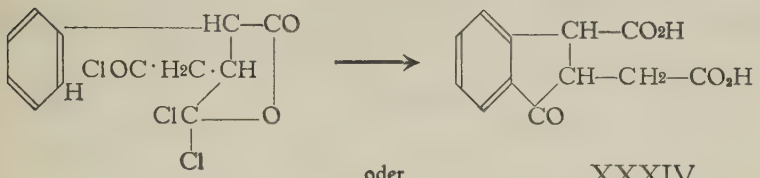
*) Die Phenyltricarballylsäure wurde von mir zuerst durch Anlagerung von Benzol an Aconitsäure bezw. Aconitester in Anlehnung an die Vorschrift von Wislicenus über die Anlagerung von Benzol an Zimtsäure**) darzustellen versucht. Der erste Versuch wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt, verlief aber negativ. Bei der Aufarbeitung wurden die Ausgangsstoffe wieder erhalten. Bei dem zweiten Versuch wurde auf dem Wasserbad erhitzt, ohne daß jedoch eine Anlagerung eingetreten wäre.

**) W. Wislicenus, B. 50 [253] (1917)

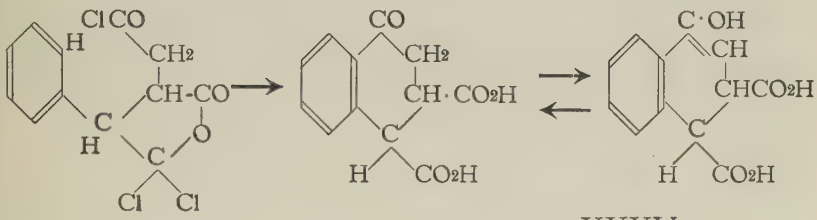
[9]) Hecht, Beilstein Bd. IX [982] (1926)

[10]) Stobbe, Beilstein, Handbuch Bd. IX [982] (1926)

Rohchlorid noch unumgesetztes Phosphorpentachlorid enthielt, habe ich das Chlorid mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellt und damit zunächst einen intramolekularen Ringschluß nach Friedel-Crafts in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel versucht:



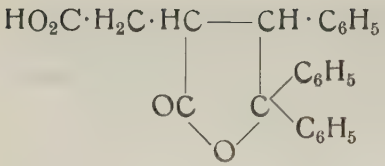
oder XXXIV



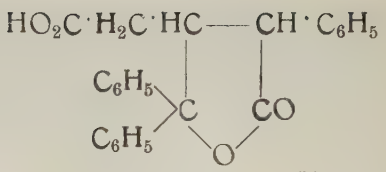
XXXV

Die neutralen und sauren Bestandteile wurden dabei als Öle erhalten. Beim Versuch, aus dem neutralen Anteil ein Dinitrophenylhydrazon zu erhalten, fiel ebenfalls ein Öl aus. Die öligen Säuren kristallisierten teilweise beim Stehenlassen mit Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt war aber unscharf, die Ausbeute so gering, daß ich den Versuch zunächst nicht wiederholt habe.

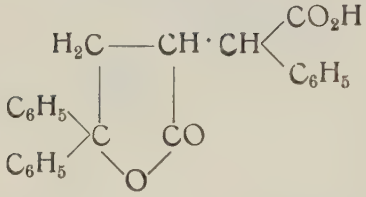
Bei der Umsetzung des Phenyltricarballylchlorids mit Benzol war die Ausbeute an neutralen Bestandteilen sehr gering; sie kristallisierten nicht. Die sauren Bestandteile machten die Hauptmenge aus. Sie wurden als hellgelbes Öl erhalten, welches nach Anspritzen mit Äther nach kurzer Zeit kristallisierte. Ein Dinitrophenylhydrazon lieferten sie nicht. Da die α-Phenyltricarballylsäure mit Wasser kristallisiert, bestand die Möglichkeit, daß die erhaltene Säure ebenfalls Kristallwasser enthielt, so daß vor der Analyse bis zur Gewichtskonstanz in der Trockenpistole mit Phosporpentoxyd getrocknet wurde. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung führte zur Bruttoformel $C_{24}H_{20}O_4$, für deren Auflösung in diesem Fall 6 Möglichkeiten gegeben sind:



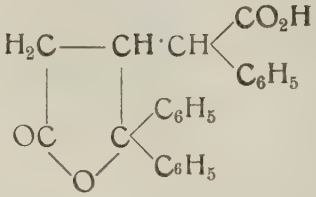
XXXVI



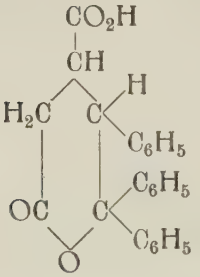
XXXVII



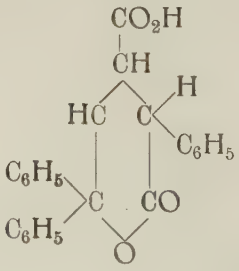
XXXVIII



XXXIX



XL



XLI

Eine Entscheidung zwischen diesen steht noch aus. Formeln mit einem Ketoncarbonyl kommen wegen des Ausbleibens der Dinitrophenylhydrazonbildung nicht in Frage.

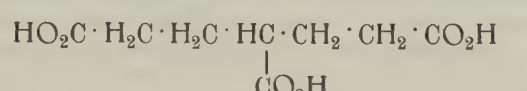
Die Chloride der $\alpha,\gamma,\varepsilon$-Pentantricarbonsäure[11]) und $\alpha\beta,\beta,\gamma$-Propantetracarbonsäure[12]) wurden ebenfalls auf ihr Verhalten bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Benzol untersucht. Es wurden aber in beiden Fällen keine kristallisierten Endprodukte erhalten, so daß es sich erübrigt, hier auf diese Versuche näher einzugehen.

---

[11]) Emery, B. 24[283] (1891)
[12]) Bischoff, Ann. 214[62] (1882)

Von Interesse sind lediglich einige Beobachtungen über die Darstellung der $\alpha,\gamma,\varepsilon$-Pentantricarbonsäure, die ich nach bereits vorliegender Vorschrift, jedoch mit einigen Abänderungen derselben erhalten habe.

Zur Darstellung der $\alpha,\gamma,\varepsilon$-Pentantricarbonsäure



XLII

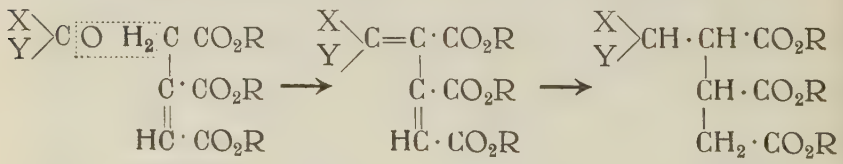
bin ich in Abweichung von Emery von β-Jodpropionsäureäthylester ausgegangen und habe diesen mit Dinatriummalonester umgesetzt. Emery hat an Stelle des Jodesters den Bromester verwandt. Es zeigte sich, daß bei Anwendung eines Überschusses an Dinatriummalonester (1,5 Mol) die Ausbeute an $\alpha,\gamma,\gamma,\varepsilon$-Pentantetracarbonester nicht erhöht wird, dagegen die an α-Carboxyglutarester, der als Nebenprodukt entsteht. Das ist insofern ein Vorteil als der α-Carboxyglutarester, in Form seiner Natriumverbindung ebenfalls mit β-Jodpropionester umgesetzt werden kann, was eine bessere Ausnutzung des letzteren zur Darstellung des Pentantetracarbonesters ermöglicht. Bei der Umsetzung von überschüssigem Dinatriummalonester mit Jodpropionester wird ein Teil des Esters verseift. Das Reaktionsprodukt muß deshalb wieder verestert werden. Die Verseifung des Pentantetracarbonesters mit Alkalilauge nach der Vorschrift von Emery ging äußerst langsam vor sich. Erst nach zweitägigem Kochen war eine homogene Lösung entstanden. Außerdem kann durch Ausäthern der Lösung, im Gegensatz zu der Angabe von Emery, kaum Pentantetracarbonsäure entzogen werden. Der Syrup, den ich nach dieser Methode in geringer Menge erhalten habe, kristallisierte auch nach Behandlung mit starker Salzsäure erst nach vielwöchigem Stehen und nur zum kleinen Teil. Ich habe deshalb die Verseifung des Esters mit verdünnter Salzsäure in der Bombe bei 125/150° vorgenommen und so gleichzeitig Decarboxylierung erreicht. Das erhaltene Öl kristallisierterte auch nach längerem Stehen nicht, so daß ich es zur Bildung des Chlorids direkt verwenden mußte.

Nach der Behandlung der Säure mit Thionylchlorid in der üblichen Weise gingen bei der Vakuumdestillation geringe Mengen dickflüssigen Öls über. Die Zersetzung bei der Destillation war jedoch so stark, daß eine Reinigung des Chlorids auf diese Art nicht zu erzielen war. Ich habe deshalb zur Friedel-Crafts'schen Reaktion mit Benzol das rohe Chlorid verwandt, konnte aber, wie bereits erwähnt,

als Reaktionsprodukte nur Öle fassen, die nicht kristallisierten. Da auch die Dinitrophenylhydrazone nicht fest wurden, habe ich diese Versuche abgebrochen

Den β-Jodpropionsäureäthylester habe ich gemäß der Vorschrift von Gillies für den Methylester[13]) aus β-Chlorpropionsäureäthylester durch Umsatz mit Jodnatrium in Aceton dargestellt. Die Umsetzungsgeschwindigkeit scheint bei dem Äthylester sehr viel geringer zu sein als beim Methylester. Während bei dem letzteren nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur die Umsetzung vollendet sein soll, beobachtete ich beim Äthylester, daß die berechnete Menge Kochsalz unter denselben Bedingungen erst nach etwa 70 Tagen ausgefallen war.

Zum Schluß möchte ich noch ganz kurz auf eine Gruppe von Versuchen eingehen, die mit den bisher besprochenen nur in losem Zusammenhang stehen. Wie schon erwähnt, hatte ich die Tricarballylsäure für meine Versuche durch katalytische Hydrierung von Aconitsäure gewonnen, die ich bei dieser Gelegenheit als bequem zugänglichen Stoff kennen gelernt hatte. Sie enthält ein sehr reaktionsfähiges $>CH_2$, das sie zu glatter Vereinigung mit Aldehyden und Ketonen befähigen sollte. Die Kondensationsprodukte müßten sich zu substituierten Tricarballylsäuren hydrieren lassen, deren Chloride ich dann im Rahmen meines Arbeitsthemas zu Synthesen nach Friedel-Crafts hätte verwenden können:



XLIII

Ich habe deshalb unter den für solche Kondensationen üblichen Bedingungen Benzaldehyd, Benzophenon und Cyclohexanon auf Aconitsäureester einwirken lassen. In allen drei Fällen trat in der Tat die erwartete Kondensation ein. In reinem Zustande habe ich jedoch nur den Cyclohexyliden-aconitester gewinnen können.

[13]) Gillies, Dissert. Frankfurt a. M. (1935)

Beschreibung der Versuche

A. Friedel-Crafts'sche Reaktionen von Tricarballylsäurechlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Anisol.

Darstellung der Tricarballylsäure aus Aconitsäure.

1/10 Mol = 17,4 g Aconitsäure werden in ungefähr 200 ccm Wasser gelöst und bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle hydriert. Die durchschnittliche Hydrierungsdauer bei Anwendung von 1/10 Mol Aconitsäure beträgt ungefähr 10 Stunden. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Hydrierung außerordentlich von dem Reinheitsgrad der verwendeten Aconitsäure abhängt. Es ist deshalb darauf zu achten, daß bei der Darstellung der Aconitsäure aus Citronensäure [5]) die Temperatur des siedenden Reaktionsgemisches möglichst niedrig gehalten wird, damit keine allzustarke Verkohlung der Citronensäure eintritt. Schon bei geringer Verunreinigung (schwache Gelbfärbung der Aconitsäure) wird die Hydrierungsdauer infolge Vergiftung des Katalysators erheblich erhöht oder die Hydrierung vor Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff ganz zum Stillstand gebracht. Es muß dann der Katalysator mindestens einmal, unter Umständen jedoch mehrmals erneuert werden. Nach erfolgter Hydrierung wird von der Kohle abfiltriert und die wässrige Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die reine Tricarballylsäure kristallisiert in weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 155/157°.

I. Tricarballylsäurechlorid und Benzol.

α-Phenacyl-γ,γ-diphenyl-γ-butyrolacton VIII und Ketolacton vom Schmelzpunkt 108/110°. (VIII, IX oder X.)

15 g Tricarballylsäurechlorid [7]) in 200 g trockenem thiophenfreiem Benzol werden unter mechanischem Rühren innerhalb einer Stunde mit 37 g Aluminiumchlorid versetzt. Die anfangs nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit färbt sich später dunkelgrün. Es tritt geringe Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung auf. Gegen Ende der

Reaktion setzt sich eine teigige Substanz am Boden ab. Es werden noch 100 ccm Benzol hinzugesetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird der Kolbeninhalt unter Umschütteln langsam in 800 ccm Wasser gegossen, dem vorher 50 ccm konz. Salzsäure zugesetzt wurden. Die gelbgefärbte Benzolschicht wird von der wässrigen Schicht im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 100 ccm Äther ausgezogen und die Ätherlösung mit der Benzollösung vereinigt. Nach Waschen mit Wasser wird erschöpfend mit 2n-Sodalösung extrahiert. Hierbei scheidet sich zwischen Benzol-Ätherlösung und Sodalösung ein dunkles Öl als Zwischenschicht aus. Benzol-Ätherschicht, Zwischenschicht und wässrige Sodalösung werden getrennt und gesondert aufgearbeitet.

α-Phenacyl-γ,γ-diphenyl-γ-butyrolacton. VIII.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels resultiert aus der Benzol-Ätherlösung ein dunkelbraunes Öl, welches nach Auskochen mit Methanol kristallisiert. Ausbeute an Rohprodukt 15 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt der Stoff bei 136/138°. Nädelchen von schwachgelbem Schimmer.

27,9 mg Subst.: 82,5 mg CO_2, 14.7 mg H_2O.
$C_{24}H_{20}O_3$ (356) Ber. C 80,86%, H 5,66%.
Gef. C 80,65%, H 5,89%.

Der Stoff löst sich beim längeren Kochen in 20prozentiger wässrig-alkoholischer Kaliumcarbonat- oder Kaliumhydroxydlösung und fällt nach Ansäuern wieder aus.

Ketolacton vom Schmelzpunkt 108/110°. (VIII, IX oder X.)

Die Zwischenschicht ist alkalisch und wird mit Salzsäure neutralisiert. Hierbei scheidet sich ein braunes Harz ab. Nach längerem Auskochen mit Methanol tritt auch hier Kristallisation ein. Ausbeute ca. 2 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 108/110°.

25,4 mg Subst: 74,9 mg CO_2, 13,3 mg H_2O.
$C_{24}H_{20}O_3$ (356) Ber. C 80,86%, H 5,66%.
Gef. C 80,41%, H 5,86%.

Der Stoff löst sich beim Kochen mit Kaliumcarbonat- oder Kaliumhydroxydlösung bedeutend schwerer als der höher schmelzende.

Beim Ansäuern des 2n-Soda-Auszuges fällt keine Substanz aus.

Ein zweiter Ansatz mit der gleichen Menge Säurechlorid verlief in derselben Weise.

a) Umsetzungen mit α-Phenacyl-γ,γ-diphenyl-γ-butyrolacton VIII: 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

0,4 g des Ketons werden in Methanol gelöst und mit 35 ccm 2-prozentiger methanolischer Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Nach einigem Kochen fällt das Dinitrophenylhydrazon in orange-gelben Kristallen aus. Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Eisessig: 219/221°.

24,8 mg Subst.: 2,25 ccm N (20°, 753 mm).
$C_{30}H_{24}O_6N_4$ (536) Ber. N 10,45%.
Gef. N 10,47%.

Oxim. XI.

1,78 g Ketolacton werden in Methanol gerade gelöst und hierzu eine Lösung von 0,62 g Natriumacetat und 0,52 g Hydroxylaminchlorhydrat, ebenfalls in Methanol gelöst, gegeben. Man kocht ungefähr 3 Stunden unter Rückfluß. Nach Abkühlen fällt das Oxim aus. Es wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 1,5 g. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man weiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 203/205°.

30,2 mg Subst.: 1,05 ccm N (22°, 742 mm).
$C_{24}H_{21}O_3N$ (371) Ber. N 3,77%.
Gef. N 3,93%.

Bromierung des Ketolactons. XII.

1 g Substanz wird in der Wärme in Eisessig gerade gelöst und mit 0,7 g Brom (etwas über 1 Mol) versetzt. Man erhitzt ungefähr zwei Stunden auf 100/110° in der Bombe. Beim Oeffnen der Bombe entweicht Bromwasserstoff in großen Mengen. Überschüssiges Brom ist noch vorhanden. Nach Abdampfen des Eisessigs wird der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl, mit Methanol verrieben und längere Zeit stehen gelassen. Hierbei tritt Kristallisation ein. Ausbeute 1,3 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz bei 141/142°. Beilsteinprobe positiv.

26,4 mg Subst.: 64,2 mg CO_2, 10 mg H_2O.
40 mg Subst.: 17,8 mg AgBr.
$C_{24}H_{19}O_3Br$ (435) Ber. C 66,21%, H 4,37%, Br 18,39%.
Gef. C 66,32%, H 4,24%, Br 18,94%.

Umsetzung des Ketolactons mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad: 3-Phenyl-5²-(diphenyl-oxy)-äthyl-tetrahydro-pyridazon-6.

0,5 g Substanz wird mit 1 ccm Hydrazinhydrat und 10 ccm verdünntem Alkohol ungefähr 2 Tage auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert aus der schwach gelben Lösung das Reaktionsprodukt aus. Ausbeute ca. 0,45 g. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man Nädelchen von schwach bläulichem Schimmer, die den Schmelzpunkt 194/196° besitzen. Die Substanz ist weder säure- noch alkalilöslich.

27,6 mg Subst.: 78,7 mg CO_2, 15 mg H_2O.
24,3 mg Subst.: 1,6 ccm N (21°, 749 mm).
$C_{24}H_{22}O_2N_2$ (370) Ber. C 77,84%, H 5,95%, N 7,57%.
Gef. C 77,77%, H 6,08%, N 7,53%.

b) Umsetzungen des Ketolactons $C_{24}H_{20}O_3$ v. Schmelzpunkt 108/110°: 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketolactons.

0,4 g Substanz in Methanol gelöst werden mit 35 ccm 2-prozentiger methanolischer Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt und einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dinitrophenylhydrazon langsam in orange-gelben Kristallen ab. Nach Umkristallisieren aus Eisessig besitzt es den Schmelzpunkt 159/161°.

30.2 mg Subst.: 2,70 ccm N (20°, 757 mm).
$C_{30}H_{24}O_6N_4$ (536) Ber. N 10,45%.
Gef. N 10,37%

II. Tricarballylsäurechlorid und Toluol.

Ansatz a): α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolacton XXIII und α,γ-(4,4'-Dimethyl-dibenzoyl)-β-carboxy-propan XVI.

29 g Tricarballylsäurechlorid werden in ungefähr 350 g schwefelfreiem Toluol gelöst und in die Lösung unter mechanischem Rühren nach und nach 70 g Aluminiumchlorid eingetragen. Hierbei tritt Dunkelrotfärbung und nach kurzer Zeit Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nachdem das Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird das Ganze noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach werden noch 100 ccm Toluol zugesetzt. Dann wird aufgearbeitet wie beim Benzolansatz beschrieben. Die Toluol-Ätherlösung wird mit 2n-Sodalösung extrahiert. Auch hier treten wie beim Benzolansatz 3 Schichten auf.

α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolacton. XXIII.

Nach Abdampfen des Äthers und Abblasen des Toluols mit Wasserdampf wird aus der oberen Schicht ein braunes Öl erhalten, welches nach einigem Kochen mit Methanol kristallisiert. Nach Umkristallisieren aus Methanol besitzen die fast weißen Kristalle den Schmelzpunkt 132/134°. Beim längeren Stehenlassen der Methanolmutterlauge kristallisieren weitere Mengen Substanz aus. Die gesamte Ausbeute an Kristallisat beträgt ungefähr 15 g. Bei längerem Kochen mit wässrig-alkoholischem Alkali löst sich der Stoff etwas und fällt beim Ansäuern wieder aus. Die Analyse zeigt, daß es sich um das α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolacton XXIII handelt.

28,2 mg Subst.: 84,05 mg CO_2, 16,5 mg H_2O.
$C_{27}H_{26}O_3$ (398) Ber. C 81,41%, H 6,53%.
Gef. C 81,29%, H 6,55%.

α,γ-(4,4'-Dimethyl-dibenzoyl)-β-carboxy-propan. XVI.

Die alkalische Zwischenschicht wird mit Salzsäure neutralisiert und die dunkelgefärbte Lösung zur Entfernung der geringen Mengen Toluol mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein dickes, dunkelbraunes Öl ab, das bald zu einer harten glasigen Masse erstarrt. Ausbeute ca. 16 g. Es wird in der Reibschale zerrieben und zwecks Reinigung in ätherischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren wird die Ätherlösung bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther versetzt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden hat sich eine geringe Menge gelb-weißer Substanz abgesetzt, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 163/166° zeigt. Aus der Äthermutterlauge kristallisieren nach längerem Stehen weitere Substanzmengen aus. Die Gesamtausbeute beträgt ca. 2 g. Die Säure ist wasserunlöslich, löst sich aber bei schwachem Erwärmen in verdünnter Alkali- bzw. Sodalösung auf. Da die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung der Säure selbst immer einen um 3 Prozent zu hohen Kohlenstoffwert liefert, wird das Dinitrophenylhydrazon der Säure analysiert (siehe unten).

Beim Ansäuern des Soda-Auszuges der Toluol-Ätherschicht fällt wie beim Benzolansatz keine Substanz aus.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolactons.

0,5 g Ketolacton werden in Methanol gerade gelöst und mit 40 ccm einer 2prozentigen methanolischen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Es wird einige Zeit gekocht; während des Erkaltens

scheidet sich das Dinitrophenylhydrazon in zitronengelb gefärbten Nädelchen ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 187/189° besitzen.

25,4 mg Subst.: 2,15 ccm N (23°, 755 mm).
$C_{33}H_{30}O_6N_4$ (578) Ber. N 9,69%.
Gef. N 9,70%.

Umsetzung des α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolactons mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad: 3-Toluyl-5²-(ditoluyl-oxy)-tetrahydro-pyridazon-6. XXII.

0,5 g Substanz werden mit 1 ccm Hydrazinhydrat und etwa 10 ccm verdünntem Alkohol ungefähr 2 Tage am Rückfluß erhitzt. Schon während des Kochens kristallisieren weiße Nädelchen aus. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken Kristallbrei. Nach Auswaschen mit verdünntem Alkohol schmilzt die Substanz bei 200/202°. Sie ist weder säure- noch alkalilöslich. Ausbeute ca. 0,4 g.

24,4 mg Subst.: 1,45 ccm N (20°, 751 mm).
$C_{27}H_{28}O_2N_2$ (412) Ber. N 6,80%.
Gef. N 6,84%.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des α,γ-(4,4'-Dimethyl-dibenzoyl)-β-carboxy-propans.

0,4 g Substanz in Methanol gelöst werden mit 35 ccm 2prozentiger Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das orangerote Dinitrophenylhydrazon ab. Es wird, da es nicht umkristallisierbar ist, zur Reinigung mit Chloroform ausgekocht. Der Schmelzpunkt des Stoffes liegt danach bei 208/210°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{28}O_{10}N_8$ (Bisdinitrophenylhydrazon des α,γ-(4,4'-Dimethyl-dibenzoyl)-β-carboxy-propan XVI).

20,7 mg Subst.: 42,5 mg CO_2, 7,3 mg H_2O
12,1 mg Subst.: 1,70 ccm N (18°, 749 mm)
$C_{32}H_{28}O_{10}N_8$ (684) Ber. C 56,14%, H 4,09%, N 16,37%
Gef. C 56,00%, H 3,95%, N 16,24%

Umsetzung des α,γ-(4,4'-Dimethyl-dibenzoyl)-β-carboxy-propans mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad.

0,3 g Substanz werden mit 0,5 ccm Hydrazinhydrat und etwas verdünntem Alkohol 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich eine geringe Menge gelber Substanz ab, deren

Schmelzpunkt sehr unscharf ist und bei ca. 250° liegt. Da der Stoff durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden konnte, habe ich ihn nicht analysiert.

Ansatz b): α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolacton XXIII und Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ vom Schmelzpunkt 190/192°. (XVII, XVIII oder XIX.)

30,5 g Tricarballylsäurechlorid werden in 360 g schwefelfreiem Toluol gelöst und in die Lösung unter Rühren portionsweise 75 g Aluminiumchlorid eingetragen. Der äußere Reaktionsverlauf und die Aufarbeitung ist ebenso wie bei Ansatz a). Beim Ausziehen mit 2n-Sodalösung scheidet sich wieder ein dunkles Öl als Zwischenschicht ab.

α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolacton. XXIII.

Aus der oberen, Toluol-Ätherschicht, wird wieder das α-(4-Methyl-phenacyl)-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolacton vom Schmelzpunkt 132/134° erhalten. Ausbeute ca. 14 g. Seine Identität mit dem analogen Produkt aus Ansatz a) wurde durch Mischschmelzpunkt, Kohlenwasserstoffbestimmung sowie Stickstoffbestimmung des Dinitrophenylhydrazons nachgewiesen.

27,8 mg Subst.: 83,1 mg CO_2, 16,1 mg H_2O.
$C_{27}H_{26}O_3$ (398) Ber. C 81,41%, H 6,53%.
Gef. C 81,53%, H 6,48%.

N-Bestimmung des Dinitrophenylhydrazons v. Schmelzpunkt 187/189°:

25,3 mg Subst.: 2,15 ccm N (23°, 755 mm).
$C_{33}H_{30}O_6N_4$ (578) Ber. N 9,69%.
Gef. N 9,74%.

Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ Schmelzpunkt 190/192°. (XVII, XVIII oder XIX.)

Die Zwischenschicht reagiert alkalisch und wird mit Salzsäure neutralisiert, wobei sich ein dunkelbraunes Öl abscheidet. Die überstehende wässrige Lösung wird abgegossen und das Öl mit Äther überschichtet. Nach einigem Stehen tritt Kristallisation ein. Die Substanz ist noch stark durch ölige Schmieren verunreinigt. Sie wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert und besitzt dann den Schmelzpunkt 190/192°. Schwach gelbliche Nädelchen. Nach längerem Stehen mit Äther scheidet das noch nicht kristallierte Öl weitere Mengen an kristallisiertem Stoff aus. Die Gesamtausbeute beträgt ca. 7 g.

Die Säure gibt zum Unterschied von der aus Ansatz a) kein Dinitrophenylhydrazon. Sie ist aber isomer mit der Säure vom Schmelzpunkt 163/166°. Sie löst sich in der Kälte kaum in Alkali, dagegen bei einigem Erwärmen.

31,5 mg Subst.: 85,6 mg CO_2, 16,8 mg H_2O.
$C_{20}H_{20}O_4$ (324) Ber. C 74,07%, H 6,17%.
Gef. C 74,11%, H 5,97%

Ansatz c): Stoff vom Schmelzpunkt 220/222° und Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ v. Schmelzpunkt 115/117°. (XVII, XVIII oder XIX.)

25 g Tricarballylsäurechlorid, 300 g schwefelfreies Toluol und 60 g Aluminiumchlorid. Versuchsdurchführung wie bei Ansatz a) und b) beschrieben. Beim Ausschütteln mit 2n-Sodalösung treten auch hier 3 Schichten auf.

Stoff vom Schmelzpunkt 220/222°.

Aus der oberen Schicht wird der Äther abgedampft und das Toluol mit Wasserdampf abgeblasen. Es bleibt ein dunkelgefärbtes Öl zurück, welches nach längerem Auskochen mit Methanol teilweise kristallisiert. Der kristallisierte Stoff ist noch stark durch Schmieren verunreinigt; die Rohausbeute beträgt ca. 2 g. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig läßt er sich reinigen: Schwach graue Substanz vom Schmelzpunkt 220/222° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}$. Der Stoff bildet in geringer Menge das Dinitrophenylhydrazon eines Ketolactons von der Formel $C_{27}H_{26}O_3$, obwohl er C- und H-Werte liefert, die sich nahezu zu 100 ergänzen, also auf einen Kohlenwasserstoff stimmen. Beim Kochen mit wässrig-alkoholischem Alkali geht eine ganz geringe Menge in Lösung und fällt beim Ansäuern wieder aus (Trübung). Es scheint sich bei dem Stoff um kein ganz einheitliches Produkt zu handeln. Jedoch kann eine Trennung in die Komponenten nicht erzielt werden.

28,6 mg Subst.: 97,8 mg CO_2, 16,2 mg H_2O
$C_{16}H_{14}$ Ber. C 93·20% H 6,79%.
Gef. C 93,26%, H 6,34%.

2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem Stoff vom Schmelzpunkt 220/222°.

0,3 g Substanz werden in Methanol gelöst und mit 25 ccm 2-prozentiger Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Es wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Während des Erkaltens scheidet sich eine ge-

ringe Menge des orangeroten Dinitrophenylhydrazons ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt es bei 165/167°. Zu mehrmaligem Umkristallisieren ist die Menge zu gering. Die Analyse stimmt auf das Dinitrophenylhydrazon eines Ketolactons $C_{27}H_{26}O_3$.

33,2 mg Subst.: 2,85 ccm N (20°, 747 mm).
$C_{33}H_{30}O_6N_4$ (578) Ber. N 9,69%.
Gef. N 9,76%.

Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ vom Schmelzpunkt 115/117°. (XVII, XVIII oder XIX.)

Das als Zwischenschicht abgeschiedene Öl wird mit Salzsäure neutralisiert. Dabei scheidet sich ein halbfestes, hellbraunes Harz ab. Es wird in Äther gelöst und dieser bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther überschichtet. Nach einigen Stunden scheidet sich ein weißer kristallisierter Stoff ab, welcher abfiltriert und mit Äther ausgewaschen wird. Bei längerem Stehen scheidet die Aethermutterlauge weitere Substanzmengen aus. Die Gesamtmenge an kristallisiertem Stoff beträgt ca. 7 g. Durch Umkristallisieren aus Ligroin werden schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 115/117° erhalten. Die Säure bildet kein Dinitrophenylhydrazon und Oxim. In verdünntem Alkali löst sie sich schon in der Kälte glatt und fällt beim Ansäuern wieder aus.

26,1 mg Subst.: 70,6 mg CO_2, 14,7 mg H_2O.
$C_{20}H_{20}O_4$ (324) Ber. C 74,07%, H 6,17%.
Gef. C 73,85%, H 6.30%.

Ansatz d) verlief wieder genau wie Ansatz a).

III. Tricarballylsäurechlorid und Anisol.

Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ (XXIV, XXV oder XXVI) u. Lactonsäure Schmelzpunkt 185/187° (XXVII, XXVIII oder XXIX.)

10,6 g Tricarballylsäurechlorid werden mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 15 g Anisol versetzt und bei Zimmertemperatur nach und nach 27 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die Lösung färbt sich dunkelrot, die Reaktion macht sich durch geringes Erwärmen der Lösung und Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach 24-stündigem Stehen wird der Versuch aufgearbeitet. Der Schwefelkohlenstoff wird abgedampft, das Reaktionsgemisch unter Umschütteln portionsweise in ungefähr 300 ccm Eiswasser, dem 10 ccm konz. Salzsäure zugesetzt wurden, gegossen. Auf dem Boden des Kolbens scheidet sich

ein dickes hellbraunes Öl ab, das stark nach Anisol riecht und zu dessen Vertreibung mit Wasserdampf behandelt wird. Um saure und neutrale Bestandteile zu trennen, wird das nach der Wasserdampfdestillation erhaltene braune Harz in Essigester gelöst und dieser mit 2n-Sodalösung durchgeschüttelt. Die Sodalösung ist im Gegensatz zu den unter I. und II. beschriebenen Umsetzungen dunkelrot gefärbt; eine Zwischenschicht tritt nicht auf.

Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ (XXIV, XXV oder XXVI.)

Aus der oberen (Essigester-) Schicht wird nach Abdampfen des Lösungsmittels ein braunes Harz erhalten, welches durch Auskochen mit Methanol nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Auch mit anderen Lösungsmitteln kristallisiert das Öl nicht. Bei der Hochvakuumdestillation geht es bei ca. 200° über und liefert ein gelbrotes Destillat, welches nach einiger Zeit Kristalle vom Schmelzpunkt 136/139° bildet. Es gibt ein Dinitrophenylhydrazon, dessen Analyse zeigt, daß in dem öligen Reaktionsprodukt ein Ketolacton $C_{27}H_{26}O_3$ enthalten ist.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketolactons $C_{27}H_{26}O_3$.

0,5 g des Öls in Methanol gelöst werden mit 40 ccm 2-prozentiger Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt und das Ganze einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das Dinitrophenylhydrazon fällt zunächst als Öl aus, wird aber beim Reiben mit einem Glasstab fest. Es ist kristallin, aber noch stark durch Schmieren verunreinigt. Da es nicht umkristallisierbar ist, habe ich es nur durch mehrfaches Auskochen mit Chloroform reinigen können. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei ca. 120°.

25,8 mg Subst.: 2,00 ccm N (18°, 741 mm).
$C_{33}H_{30}O_9N_4$ (626) Ber. N 8,95%.
Gef. N 8,87%.

Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_6$ vom Schmelzpunkt 185/187 (XXVII, XXVIII oder XXIX).

Die Sodalösung liefert nach Ansäuern mit Salzsäure ein braunes Öl, das, in Methylenchlorid gelöst, nach längerem Stehen teilweise kristallisiert. Auch bei der Hochvakuumdestillation wird eine geringe Menge kristallisierten Stoffes vom Schmelzpunkt 185/190° erhalten. Das aus Methylenchlorid erhaltene Produkt wird aus Aceton + Wasser umkristallisiert und schmilzt danach bei 185/187°. Gesamtaus-

beute ca. 0,5 g. Die Säure bildet kein Dinitrophenyhhydrazon; sie löst sich bei schwachem Erwärmen in verdünntem Alkali.

33,8 mg Subst.: 83,4 mg CO_2, 16,6 m$^{\infty}$ H_2O.
$C_{20}H_{20}O_6$ (356) Ber. C 67,42%, H 5,62%.
Gef. C 67,29%, H 5,50%.

IV. Tricarballylsäurechlorid mit m-Xylol.

26,5 g Tricarballylsäurechlorid, 40,5 g m-Xylol und 250 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter mechanischem Rühren nach und nach mit 65 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelrot und nach kurzer Zeit setzt heftige Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Der Versuch wird aufgearbeitet wie beim Anisol beschrieben. Das zurückbleibende hellbraune Harz wird in Äther aufgenommen und dieser erschöpfend mit 2n-Sodalösung extrahiert.

Eine Zwischenschicht tritt hier nicht auf; die Sodalösung ist braun gefärbt.

Ketolacton $C_{30}H_{32}O_3$ vom Schmelzpunkt 174/176° (XXX, XXXI oder XXXII.)

Beim Abblasen des nicht umgesetzten m-Xylols mit Wasserdampf tritt bereits Kristallisation des braunen Harzes ein, das nach Abdampfen des Äthers aus der oberen Schicht erhalten wurde. Nach dem Erkalten scheiden sich graubraune Kristalle ab, die allerdings noch stark von öligen Schmieren durchsetzt sind. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 16,5 g. In Methanol ist der Stoff auch in der Wärme schlecht löslich, löst sich aber leicht in Äther. Dagegen lassen sich die öligen Schmieren mit Methanol gut ausziehen, so daß der Stoff auf diese Weise gereinigt werden kann. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig zeigt er den Schmelzpunkt 174/176°. Er bildet kein Dinitrophenylhydrazon. Bei langem Kochen mit wässrig-alkoholischem Alkali geht er etwas in Lösung und fällt beim Ansäuern wieder aus. Die Analyse stimmt auf das Ketolacton.

31,2 mg Subst.: 93,5 mg CO_2, 20,3 mg H_2O.
$C_{30}H_{32}O_3$ (440) Ber. C 81,82%, H 7,27%.
Gef. C 81,73%, H 7,28%.

Die dunkelbraun gefärbte Sodalösung wird angesäuert. Hierbei fällt eine geringe Menge Öl aus, welches noch nach m-Xylol riecht. Es wird deshalb auch mit Wasserdampf behandelt, kristallisiert aber auch mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht. Ein Dinitrophenylhydrazon bildet es nicht.

B. Friedel-Crafts'sche Reaktion von α-Phenyltricarballylsäurechlorid mit Benzol.

1. α-Phenyltricarballylsäuretriäthylester. XXXIII.

($^1/_{10}$ Mol-Ansatz). 2,3 g Natrium werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 16,5 g Phenylessigester und 17,2 g Maleinester versetzt. Es tritt zunächst Gelbfärbung, allmählich Dunkelrotfärbung auf. Das Gemisch wird 5—6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit der berechneten Menge 2n-Salzsäure (50 ccm) neutralisiert und mit etwas Wasser verdünnt. Hierbei fällt ein fast farbloses Öl aus. Dieses wird mit Äther aufgenommen, wobei sich der Äther durch Lösen der dunkelgefärbten Bestandteile des überstehenden Wassers braun färbt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und mehrmals mit 2n-Sodalösung ausgezogen. Der Sodaauszug ist dunkelgefärbt und scheidet nach Ansäuern eine geringe Menge Öl aus, welches in Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wird. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleiben 2 g eines dunkelbraunen Öls, welches nach einiger Zeit kristallisiert. Es handelt sich um geringe Mengen Maleinsäure und Phenylessigsäure, die während der Reaktion durch Verseifung der Ester entstanden sind.

Der mit 2n-Sodalösung behandelte Äther wird nochmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers bleibt ein dunkelbraunes Öl von angenehm zimtartigem Geruch zurück. Bei 12 mm Druck destilliert liefert es nur 0,3 g Vorlauf von Maleinester und Phenylessigester. Die Hauptmenge geht konstant bei 212° über. Das Destillat ist wasserklar, die Ausbeute beträgt 21 g = 63 % der Theorie.

2. α-Phenyltricarballylsäure.

Der Ester wird in Methanol gerade gelöst und mit einer 20-prozentigen wässrigen Lösung der doppelten der berechneten Menge Kaliumhydroxyds (21 g) versetzt. Es wird ungefähr 6 Stunden am Rückfluß bis zur homogenen Lösung gekocht. Der größte Teil des Methanols wird aus der schwach gelbgefärbten Verseifungslösung abgedampft und diese mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure (38 ccm) neutralisiert. Da hierbei keine Substanz ausfällt, wird die Lösung in der Porzellanschale zur Trockne gedampft. Das zurückbleibende Gemisch von Kaliumchlorid und organischer Substanz wird im Soxhlet mit Äther extrahiert. Nach 2 Tagen ist die α-Phenyltricarballylsäure vollkommen ausgezogen. Ausbeute 14 g. Eine Probe wird nach Vorschrift von Hecht[9]) aus Aceton + Benzol

umkristallisiert. Die Säure schmilzt im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen in Übereinstimmung mit Hecht's Angaben bei 110/115°, wird dann langsam wieder fest und schmilzt ein zweitesmal gegen 196°.

Da die α-Phenyltricarballylsäure mit 1 Mol Wasser kristallisiert, wird sie vor der Analyse bis zur Gewichtskonstanz bei 118° in der Trockenpistole mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

28 mg Subst.: 58,6 mg CO_2, 11,9 mg H_2O.
$C_{12}H_{12}O_6$ (252) Ber. C 57,14%, H 4,76%.
Gef. C 57,08%, H 4,76%.

3. α-Phenyltricarballylsäurechlorid.

a) Darstellung mit Phosphorpentachlorid.

3 g Säure werden mit 8,3 g Phosphorpentachlorid vermischt und einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Gemenge verflüssigt sich allmählich unter starker Chlorwasserstoffentwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Bei der Vakuumdestillation (15 mm) geht zunächst das Phosphoroxychlorid über, dann von 180—200° das Säurechlorid, das sich hierbei bedeutend stärker zersetzt als Tricarballylchlorid. Es ist durch mitübergehendes Harz braun gefärbt und läßt sich auch durch nochmalige Destillation nicht reiner erhalten. Ausbeute ca. 2 g. Wegen seiner Unreinheit wurde es zur Friedel-Crafts'schen Reaktion nicht verwendet.

b) Darstellung mit Thionylchlorid.

5 g Phenyltricarballylsäure werden mit 5 g Thionylchlorid puriss. versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wird abgedampft und das Rohchlorid (6 g) direkt zur Friedel-Crafts'schen Reaktion verwendet, da durch Destillation infolge starker Zersetzung keine Reinigung zu erzielen ist. Die Darstellung des Säurechlorids mit Thionylchlorid hat gegenüber der mit Phosphorpentachlorid den Vorteil, daß einerseits die Reaktionskomponenten (Thionylchlorid, Chlorwasserstoff) schon während der Reaktion entweichen und andererseits das überschüssige Thionylchlorid im Gegensatz zum Phosphorpentachlorid durch Abdampfen leicht entfernt werden kann.

4. α-Phenyltricarballylchlorid und Aluminiumchlorid.

2 g Phenyltricarballylchlorid werden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur unter mechanischem Rühren in die Lösung 5 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Es

tritt keine sichtbare Reaktion ein. Es wird deshalb auf dem Wasserbad angewärmt; hierbei entweichen geringe Mengen Chlorwasserstoff. Nach 24stündigem Stehen wird aufgearbeitet wie sonst. Durch Behandlung mit 2n-Sodalösung werden neutrale und saure Bestandteile von einander getrennt. Beide werden als geringe Mengen Öls erhalten. Die Säuren kristallisieren beim längeren Stehen mit Lösungsmitteln teilweise. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 184°. Zur weiteren Reinigung und Analyse war die Ausbeute zu gering.

Die neutralen Bestandteile erstarren beim Stehen mit Lösungsmittel zu einem festen Harz. Beim Versuch, ein Dinitrophenylhydrazon darzustellen, liefern beide Fraktionen nur Öle.

5. Umsetzung von α-Phenyltricarballylchlorid mit Benzol. (Säure $C_{24}H_{20}O_4$ (XXXVI bis XLI.)

5 g Rohchlorid werden in 50 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und bei Zimmertemperatur nach und nach 13 g Aluminiumchloridpulver eingetragen. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, es entweicht Chlorwasserstoff. Nach Beendigung der Reaktion wird aufgearbeitet wie üblich.

Aus der Benzol-Ätherschicht wird nach Behandlung mit Sodalösung ein neutrales Öl erhalten (ca. 1 g), welches nicht kristallisiert und auch kein Dinitrophenylhydrazon bildet.

Beim Ansäuern der Sodalösung fällt ein hellbraunes Öl aus, welches in Äther gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet wird. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein hellgelbes Öl, welches beim Anspritzen mit frischem absolutem Äther sofort kristallisiert, aber kein Dinitrophenylhydrazon gibt. Der Stoff wird aus Aceton + Wasser umkristallisiert und schmilzt bei 230/233°. Ausbeute 2,3 g. Da die Möglichkeit besteht, daß die erhaltene Säure wie die α-Phenyltricarballylsäure mit Wasser kristallisiert, wird sie vor der Analyse in der Trockenpistole bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

29,4 mg Subst.: 83,3 mg CO_2, 14,2 mg H_2O.
$C_{24}H_{20}O_4$ (372) Ber. C 77,42%, H 5,38%.
Gef. C 77,27%, H 5,40%.

Beim Ausziehen der Benzolätherlösung mit 2n-Sodalösung tritt keine Zwischenschicht auf.

C. Versuch, α, γ, ε-Pentantricarbonsäurechlorid mit Benzol umzusetzen.

1. β-Jodpropionsäureäthylester.

Die Darstellung wird in Anlehnung an die Vorschrift von Gillies[13]) für den Methylester durchgeführt. Die Umsetzungs-

geschwindigkeit scheint bei dem Äthylester sehr viel geringer zu sein als beim Methylester. Es werden gleichzeitig 5 mal je 10 g β-Chlorpropionsäureäthylester in 10 g reinem trockenem Aceton, vermischt mit 12 g wasserfreiem Jodnatrium in 40 g trockenem Aceton angesetzt. Alle 14 Tage wird einer dieser Ansätze vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und gewogen.

Es	waren	ausgeschieden	nach	14	Tagen:	2,30 g	NaCl	
„	„	„	„	28	„	3,35 g	„	
„	„	„	„	42	„	3,60 g	„	
„	„	„	„	56	„	4,00 g	„	
„	„	„	„	70	„	4,30 g	„	= 100% d. Th.

Durch Anwendung eines Überschusses von Jodnatrium wird die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht gesteigert. Das Kochen auf dem Wasserbad bringt eine geringe Beschleunigung der Umsetzung mit sich, hat aber den Nachteil, daß durch die Wärme der β-Jodpropionester erheblich stärker zersetzt wird; auch die Lichtempfindlichkeit des letzteren ist besonders groß, so daß die längere Aufbewahrung in braunen Glasgefäßen vorgenommen werden muß.

Nach völliger Ausscheidung des Kochsalzes wird von diesem abfiltriert und mit wenig Aceton nachgespült. Nach Abdampfen des Acetons wird der β-Jodpropionsäureäthylester im Vakuum destilliert. Er geht bei 13 mm Druck innerhalb 82/88° über. Das anfangs klare Destillat färbt sich infolge der Lichteinwirkung sofort gelbrot. Die Ausbeute an β-Jodpropionester beträgt bei Anwendung von 10 g β-Chlorpropionester 10 g, das sind ca. 58 Prozent der Theorie (nach zweimaliger Destillation).

2. $\alpha, \gamma, \gamma, \varepsilon$-Pentantetracarbonsäuretetraäthylester.

a) Mit der berechneten Menge Dinatriummalonester.

Der Versuch wird in Anlehnung an die Vorschrift von Emery[11]) für die Umsetzung von Dinatriummalonester mit Brompropionester durchgeführt. 2,1 g Natrium werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach Zugabe von 7,5 g Malonester tritt Trübung und kurz darauf Ausscheidung von Dinatriummalonester ein. Ohne Rücksicht darauf werden 20,2 g β-Jodpropionester portionsweise eingetragen. Bei jeder Zugabe tritt Aufwallung des Reaktionsgemisches ein, die jedoch bald wieder nachläßt. Es wird noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Danach wird der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Aus dem

Wasser wird durch Extrahieren mit Äther kein Öl mehr erhalten. Nach Abdampfen des Äthers bleibt ein gelbrot gefärbtes Öl zurück, welches im Vakuum destilliert wird. Nachdem geringe Mengen nicht umgesetzten Jodpropionesters und Malonesters abdestilliert sind, geht bei 13 mm Druck innerhalb von 168/200° zuerst α-Carboxyglutarester (2,5 g = 10,9 Prozent der Theorie), dann bei 215° der α, γ, γ, ε-Pentantetracarbonester (9 g = 56,4 Prozent der Theorie) über.

b) Mit einem Überschuß an Dinatriummalonester.

Ausführung wie bei a). Mit 9,5 g Natrium in ca. 120 ccm absolutem Alkohol, 33 g Malonester (1½fache Menge) und 58,1 g Jodpropionester. Nach Abdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser fällt wieder ein gelbrotes Öl. Die wässrige Lösung ist abweichend von Ansatz a) ebenfalls gelbrot gefärbt. Sie enthält die während der Reaktion verseiften Anteile. Durch Ansäuern werden die Estersäuren als Öle gefällt. Sie werden in Äther aufgenommen, getrocknet, wieder verestert, mit der Hauptmenge vereinigt und die Gesamtmenge im Vakuum destilliert.

Kp 10 mm 161/200° — 20,5 g (Vorlauf)
Kp 10 mm 200/220° — 19,6 g (α,γ,γ,ε-Pentantetracarbonester)

Der Vorlauf wird nochmals destilliert:

Kp 10 mm 168/190° — 14 g = 21,1% d. Th. (α-Carboxyglutarester)
Kp 10 mm 200/215° — 6 g (α,γ,γ,ε-Pentantetracarbonester)

Gesamtausbeute an α, γ, γ, ε-Pentantetracarbonester: 25,6 g = 54,5 Prozent der Theorie.

Bei Anwendung der anderthalbfachen Menge Dinatriummalonester wird also die Ausbeute an α-Carboxyglutarester um das Doppelte erhöht. Dieser kann in Form seiner Natriumverbindung mit weiteren Mengen Jodpropionester umgesetzt werden, was eine bessere Ausnutzung des letzteren bedeutet.

3. α, γ, ε-Pentantricarbonsäure.

a) Verseifung des Esters mit Kaliumhydroxyd.

9 g Ester werden in verdünntem Alkohol gelöst und mit 11,2 g Kaliumhydroxyd (doppelte Menge der Theorie) auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht. Die Verseifung geht sehr langsam vor sich. Erst nach 2 Tagen wird eine homogene Lösung erhalten. Der größte Teil des Alkohols wird abgedampft und die Lösung mit der berechneten

Menge konzentrierter Salzsäure (20 ccm) angesäuert. Entgegen der Angabe von Emery gelingt es kaum, dem Wasser die freie Säure durch Äther zu entziehen. Selbst bei tagelangem Ausziehen der wässrigen Lösung im Flüssigkeitsextraktionsapparat wird nur eine geringe Menge davon als farbloser Syrup erhalten.

b) Verseifung und Decarboxylierung des Esters mit Salzsäure in der Bombe.

6 g Ester werden mit 10 ccm 1n-Salzsäure bei 125/150° mehrere Stunden in der Bombe erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entweicht Kohlendioxyd in großen Mengen, ein Zeichen dafür, daß Decarboxylierung stattgefunden hat. Das in der Bombe rückständige braune Öl wird unter Erwärmen mit Wasser herausgelöst. Das Wasser wird abgedampft und der braune Syrup zur Kristallisation lange Zeit im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Kristallisation tritt nicht ein.

4. $\alpha, \gamma, \varepsilon$-Pentantricarbonsäurechlorid.

3 g Säure werden mit 10,4 g Thionylchlorid puriss. einige Zeit am Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids wird das Chlorid im Vakuum destilliert. Bei 13 mm und 160° gehen einige Tropfen eines gelben dickflüssigen Öls über, welches im Aussehen an Tricarballylchlorid erinnert. Die Zersetzung ist sehr stark, so daß nur eine geringe Ausbeute erzielt wird. Zur Friedel-Crafts'schen Reaktion wurde deshalb das Rohchlorid verwandt.

5. $\alpha, \gamma, \varepsilon$-Pentantricarbonsäurechlorid und Benzol.

5 g Chlorid werden in 100 ccm trockenem thiophen-freiem Benzol gelöst und nach und nach mit 12 g Aluminiumchlorid versetzt. Schon bei Zugabe der ersten Menge tritt Dunkelfärbung und schwache Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach Stehen über Nacht wird aufgearbeitet wie bei den früheren Versuchen beschrieben. Es wird mit 2n-Sodalösung ausgeschüttelt; eine Zwischenschicht tritt hierbei nicht auf.

Aus der oberen, Benzolschicht, wird ein dunkelbraunes Öl erhalten, welches auch nach mehrwöchigem Stehen mit Lösungsmitteln nicht kristallisiert. Mit Dinitrophenylhydrazinlösung fällt ebenfalls ein Öl aus, das nach einiger Zeit zu einem Harz erstarrt, aber nicht kristallisiert.

Das aus dem angesäuerten Sodaauszug gefällte Öl läßt sich nicht zur Kristallisation bringen, ebensowenig sein Dinitrophenylhydrazon.

D. $\alpha, \beta, \beta, \gamma$-Propantetracarbonsäurechlorid und Benzol.

1. $\alpha, \beta, \beta, \gamma$-Propantetracarbonsäuretetraäthylester.

Darstellung nach der Vorschrift von Bischoff[12]: ($^1/_{10}$ Mol-Ansatz). 2,3 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol gelöst, werden nach dem Erkalten nacheinander mit 16 g Malonester und 12,2 g Monochloressigester versetzt; nachdem neutrale Reaktion eingetreten ist, wird eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat, die ebenfalls 2,3 g Natrium enthält, hinzugegeben und nach einigem Umschütteln nochmals 12,2 g Monochloressigester eingegossen. Die Reaktion ist durch Wärmeentwicklung bemerkbar, jedoch nicht stürmisch. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad wird sie vollendet, nach ungefähr 2 Stunden tritt neutrale Reaktion des mit Wasser versetzten Gemisches ein. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird mit Äther ausgezogen und getrocknet.

Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein farbloses Öl ohne charakteristischen Geruch (31,3 g).
Destillation bei 10 mm Druck:
Vorlauf bis 188°: Größtenteils Malonester, ca. 6 g.
Hauptlauf von 188/194°: $\alpha, \beta, \beta, \gamma$-Propantetracarbonester, 23,3 g = 70,2 Prozent der Theorie.

2. $\alpha, \beta, \beta, \gamma$-Propantetracarbonsäure.

Zur Verseifung des Esters wird dieser (23,3 g) in Alkohol gelöst und eine Lösung von 24 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser zugegeben. Es wird mehrere Stunden am Rückfluß bis zur homogenen Lösung gekocht. Danach wird der Alkohol auf dem Wasserbad soweit als möglich abgedampft und die rückständige wässrige Lösung mit einem kleinen Überschuß über die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die wässrige Lösung wird hierauf in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft und der trockene Rückstand nach Zerstoßen im Mörser im Soxhlet mit Äther extrahiert. Nach 2 Tagen sind im ganzen 11 g Säure ausgezogen, während die vollständige Extraktion des Restes länger dauert.

3. $\alpha, \beta, \beta, \gamma$-Propantetracarbonsäurechlorid.

2 g Säure werden mit 9 g Thionylchlorid puriss. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionchlorid wird abgedampft und das Rohchlorid direkt zur Umsetzung mit Benzol verwendet, da auch hier bei der Vakuumdestillation Zersetzung eintritt.

4. $\alpha, \beta, \beta, \gamma$-Propantetracarbonsäurechlorid und Benzol.

1,8 g Chlorid in 50 ccm trockenem thiophenfreiem Benzol gelöst, werden langsam mit 5 g Aluminiumchlorid versetzt. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion einsetzt, wird schwach angeheizt. Hierauf tritt eine gelinde Reaktion ein; die Lösung färbt sich dunkelrot. Es wird über Nacht stehen gelassen und am anderen Tag aufgearbeitet wie bei den früher beschriebenen Versuchen. Beim Ausschütteln mit 2n-Sodalösung bilden sich 2 Schichten.

Aus der oberen, Benzolschicht, wird eine geringe Menge braunen Harzes erhalten, welches nicht kristallisiert. Auch das Dinitrophenylhydrazon daraus wird nach längerem Stehen und Behandeln mit Lösungsmitteln nicht kristallin.

Beim Ansäuern der Sodalösung fällt ein braunes Harz aus, welches, da es in Äther kaum löslich ist, in Essigester aufgenommen wird. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein hellbraunes Öl, das ebenso wie sein Dinitrophenylhydrazon auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden kann.

E. Kondensation von Cyclohexanon mit Aconitsäuretriäthylester.

1. Cyclohexylidenaconitsäuretriäthylester. XLIII.

9,1 g Natriumdraht werden in absolutem Äther mit 18,2 g absolutem Alkohol versetzt und zur vollkommenen Umsetzung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wird der Äther abgedampft, das Alkoholat zu Pulver zerstoßen und eine Mischung von 50,3 g Aconitester und 19,1 g Cyclohexanon portionsweise zugegeben. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot und erstarrt allmählich zu einer zähflüssigen Masse. Nach Stehen über Nacht wird die Reaktionsmasse unter schwachem Erwärmen in Wasser gelöst und nach dem Erkalten zur Entfernung der unverseiften Bestandteile mit Äther ausgezogen. Die neutralen Bestandteile bestehen aus unumgesetztem Ausgangsmaterial. In der wässrigen Lösung befindet sich das partiell verseifte Kondensationsprodukt als Natriumsalz. Sie wird mit 50-prozentiger Schwefelsäure angesäuert und die freie Estersäure in Äther aufgenommen. Zur Entfernung der Schwefelsäure wird die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, jedoch nur mit geringer Menge, da die Estersäure in Wasser merklich löslich ist. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleiben ca. 40,3 g roher Estersäure. Diese wird wieder verestert und das neutrale Produkt der Destillation im Vakuum unterworfen, Kp_{12} mm = 210/220°.

Die Destillation im Wasserstrahlvakuum geht unter erheblicher Zersetzung vor sich, so daß zur vollkommenen Reinigung im Hochvakuum destilliert werden muß. Auch hier ist die Zersetzung noch stark, wodurch die Ausbeute erheblich herabgesetzt wird. $Kp_{0,5}$ mm 160/170°, Ausbeute 12 g. Der Cyclohexylidenaconitester stellt ein schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Öl dar.

19,9 mg Subst.: 46,7 mg CO_2, 13,3 mg H_2O.
36,5 mg Subst.: 20,2 ccm $Na_2S_2O_3$, log. Fact. 98772.
$C_{18}H_{26}O_6$ (338) Ber. C 63,90%, H 7,69%, C_2H_5O 39,92%
Gef. C 63,97%, H 7,47%, C_2H_5O 40,35%

2. Cyclohexylidenaconitsäure.

6 g Cyclohexylidenaconitester werden in Methanol gerade gelöst und mit einer Lösung von 2,5 g Natriumhydroxyd in ca. 10 ccm Wasser versetzt. Es wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Methanol zum größten Teil abgedampft und die wässrige Lösung mit einem geringen Überschuß über die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt ein dickes Öl aus, welches mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wird. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein schwach gelbes Öl, welches von selbst nicht kristallisiert. Nach Auskochen mit Ligroin kristallisiert beim Erkalten eine geringe Menge Substanz aus. Sie wird abgesaugt. Eine Probe davon auf Ton gebracht, wird schon nach kurzer Zeit wieder klebrig. Nach Umkristallisieren aus Ligroin liegt der Schmelzpunkt bei 43/45°. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

3. Cyclohexylidentricarballylsäuretriäthylester.

6 g Cyclohexylidenaconitester werden in Methanol gelöst und mit Palladium-Tierkohle katalytisch hydriert. Die Hydrierung verläuft äußerst langsam, die erforderliche Menge Wasserstoff (796 ccm) wird nicht aufgenommen. Demgemäß ist das nach Abdampfen des Methanols erhaltene Hydrierungsprodukt nicht einheitlich und muß zweimal im Hochvakuum destilliert werden, um einigermaßen analysenrein zu sein. Auch die Destillation im Hochvakuum geht unter geringer Zersetzung vor sich: Kp 180/185°, Ausbeute 4 g. Fast farbloses dickflüssiges Öl.

36,5 mg Subst.: 85,00 mg CO2, 26,14 mg H_2O.
$C_{18}H_{28}O_5$ (340) Ber. C 63,53%, H 8,24%.
Gef. C 63,51%, H 8,01%.

Das Analysenergebnis befriedigt zwar wenig, deutet aber doch daraufhin, daß durch die Hydrierung nur eine Äthylenbindung des Ausgangsmaterials erfaßt wurde, vermutlich die Äthylenbindung der Aconitsäure. Denn S. Kettner[1]) hat γ,γ-Diphenylitaconsäureester $(C_6H_5)_2{:}C{:}C\,.\,CO_2R\,CH_2\,.\,CO_2R$ mit Wasserstoff (Palladium-Tierkohle) nicht zu Diphenylbrenzweinsäureester reduzieren können. Das legt den Schluß nahe, daß auch die Äthylenbindung nach dem Cyclohexylidenrest hin der katalytischen Hydrierung unter den angewandten Bedingungen widersteht.

[1]) Noch unveröffentlichte Beobachtung im hiesigen Institut, die von Herrn H. Hartmann bestätigt wurde.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. angefertigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:
Borsche, Bonhoeffer, v.Braun, G. Hahn, Küster, Laibach, A.Magnus, Nacken, Schwarz und Wachsmuth.

Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet, ganz besonders aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Borsche, für die vielfachen Anregungen, das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und das jederzeitige persönliche Wohlwollen.

Lebenslauf

Am 18. Juni 1910 wurde ich, Helmut Eberhardt Schmidt, als Sohn des Kaufmanns Hermann Rudolf Schmidt und seiner Ehefrau Lina Margarete Schmidt, zu Frankfurt a. M. geboren. Ostern 1917 wurde ich in die 3. Vorschulklasse der Sachsenhäuser Oberreal-Schule aufgenommen und besuchte diese Schule bis Ostern 1927. Im Herbst desselben Jahres trat ich in die Unterprima der Liebig-Oberreal-Schule zu Frankfurt a. M. ein und legte hier Ostern 1929 die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester des gleichen Jahres trug ich mich in die Liste der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. ein, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Am 12. Mai 1932 legte ich hier den ersten Teil und am 16. April 1935 den zweiten Teil des chemischen Verbandsexamens ab. Anschließend hieran begann ich mit meiner Promotionsarbeit, die ich Ende des Wintersemesters 1936/37 abschließen konnte.